

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①⑪ N° de publication :

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

7482M
2.144.712

②① N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.23851

①③
DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt 30 juin 1972, à 16 h 11 mn.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 16-2-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) B 01 f 3/00.

⑦① Déposant : Société dite : UNILEVER N.V., résidant aux Pays-Bas.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8).

⑤④ Préparation de dispersions stables de corps fragiles.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le
2 juillet 1971, n. 31.029/1971 au nom de la Société dite : Unilever Limited.*

La présente invention est relative à la préparation de dispersions de corps fragiles, uniformément dispersés, dans un liquide ayant des propriétés suspensives.

Des corps fragiles, par exemple des gouttelettes ou des capsules qui ne supportent pas une pression de rupture dépassant 500 g/cm^2 , présentent des problèmes lorsqu'on veut les disperser dans un milieu liquide. On entend par pression de rupture la force graduellement appliquée, qui est nécessaire pour déterminer la rupture, divisée par la section transversale du corps. Des corps fragiles de ce genre, quand ils sont secs, ont tendance à être extrêmement cassants. Il est impossible de sécher certains corps fragiles, comme par exemple ceux dans lesquels la gouttelette ou la paroi changent de nature en cours de séchage. Un mélange direct par agitation des corps, humides ou sec, dans le milieu, les endommage et a un effet nuisible sur l'aspect de la dispersion terminée. Ceci peut avoir de l'importance quand les corps sont destinés à produire un effet esthétique. L'endommagement mécanique de la paroi de la capsule fragile peut avoir pour conséquence malheureuse que le produit encapsulé peut passer dans le milieu liquide. Un tel endommagement va à l'encontre du but habituel de l'encapsulation, qui est de maintenir la matière encapsulée de manière qu'elle n'entre en jeu que lors de l'utilisation de la dispersion, par exemple après dissolution dans l'eau, ou de protéger la matière encapsulée de son environnement constitué par le milieu liquide, comme par exemple dans le cas de matières de blanchiment ou de matières photosensibles.

La préparation d'une dispersion uniforme de corps dans un liquide doué de propriétés de suspension présente également un problème. Une dispersion uniforme est une dispersion dans laquelle la probabilité qu'un faible volume de liquide contienne un corps dispersé reste constante dans la masse entière du liquide et ne dépend pas de l'emplacement de ce faible volume dans la masse du liquide. Le milieu liquide approprié doit posséder les propriétés de mise en suspension qui conviennent pour les corps spécifiques qui doivent y être dispersés. Des procédés de préparation de tels milieux comprennent par exemple une structuration micellaire interne ou une structuration par l'incorporation d'une argile appropriée dans la préparation. On comprendra qu'une fois qu'un corps est en suspension dans un tel liquide, la position du corps n'est pas modifiée tant qu'on ne secoue pas ou qu'on n'agite pas le milieu. Après mélange par agitation, pour assurer la remise en position des corps en suspension en vue d'obtenir la charge uniforme requise de corps, ceux-ci se trouvent inévitablement endommagés.

Or, un procédé permet maintenant d'obtenir une suspension uniforme de corps fragiles dans un milieu suspensif liquide.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'une suspension stable de corps fragiles, uniformément dispersés dans un milieu de suspension liquide, selon lequel les corps sont entraînés dans un véhicule liquide pour donner un mélange qui est introduit en même temps que le milieu dans un réceptacle.

Les corps fragiles peuvent être préparés d'une manière quelconque. Des corps fragiles typiques sont des capsules renfermant un liquide. Des liquides typiques constituant la matière encapsulée sont les huiles minérales, des huiles essentielles, des solutions d'un germicide ou d'un détergent ou des agents aromatisants. La matière d'encapsulation peut être un polymère filmogène hydrosoluble, comme par exemple l'alcool polyvinylique, un polymère naturel ou synthétique, ou une gomme, par exemple la gélatine ou le carraghenane.

Les milieux de suspension liquides peuvent être préparés d'une manière quelconque. Des milieux liquides typiques sont les compositions détergentes liquides servant au lavage de la vaisselle, les shampoings ou les bains moussants, les huiles minérales, les agents de conditionnement des tissus et les apprêts pour les textiles. Toutefois, le milieu est structuré, son seuil d'écoulement est parfaitement limité et son pouvoir de mise en suspension est limité de façon correspondante. Un seuil d'écoulement du milieu de suspension de plus en plus élevé correspond à une différence admise de plus en plus élevée entre la densité du milieu et la densité des gouttelettes en suspension. L'expression donnant la différence de densité admise est la suivante :

$$|P_s - P_1| < \frac{3}{2} \frac{\pi R}{dg}$$

où : P_s = densité apparente de la gouttelette ou capsule en suspension.
 P_1 = densité du milieu de suspension.
 d = diamètre de la gouttelette ou capsule en suspension.
 R = seuil d'écoulement.
 g = accélération due à la pesanteur.
 (en unités appropriées).

La quantité de corps chargée dans le milieu peut bien entendu varier selon les propriétés demandées à la dispersion finale. La charge peut être déterminée par les effets techniques à obtenir lors de l'utilisation des corps. La charge peut être déterminée par l'aspect désiré; par exemple on obtient un aspect "fortement occupé" quand 3 ou

4 capsules de 3 mm de diamètre sont en dispersion dans 1 cm³ de milieu transparent et un aspect "vacant" quand une seule capsule de 3 mm de diamètre est en dispersion dans 1 cm³ de milieu transparent.

L'introduction simultanée des corps et du milieu permet
5 d'obtenir une dispersion sensiblement uniforme. Le véhicule liquide doit être inerte vis-à-vis des corps qu'il entraîne et ne doit pas affecter le milieu d'une manière quelconque qui serait nuisible pour la composition finie, cette caractéristique concernant l'aspect et/ou les propriétés techniques. Le véhicule liquide peut être une forme légèrement diluée
10 du milieu liquide, compatible avec le milieu liquide mais ne possédant pas de propriétés de suspension.

Le véhicule liquide doit avoir une viscosité telle qu'il serve d'amortisseur pour les corps et il doit également les laisser s'accumuler dans une mesure suffisante pour les entraîner dans le milieu
15 avec un taux de chargement raisonnable. La présente invention peut être appliquée à des corps, par exemple des capsules ou des gouttelettes, plus légers ou plus lourds que le véhicule fluide; on préfère généralement les gouttelettes plus lourdes car elles sont plus faciles à charger dans le véhicule fluide. La densité et la viscosité de ce dernier doivent être
20 telles que la vitesse finale des corps qui tombent (ou s'élèvent) dans le fluide sous l'effet de la pesanteur, soit assez élevée pour faciliter le chargement. Des viscosités typiques sont comprises entre 2 et 100 centipoises, de préférence entre 5 et 50 centipoises, avec des densités différentes de celles des corps de 0,02 à 0,05 g/cm³. (La vitesse finale
25 de capsules de 3 mm de diamètre lorsque la viscosité est de 5 centipoises et la différence de densité de 0,05 g/cm³ est de 2,5 cm/sec.; lorsque la viscosité est de 50 centipoises et la différence de densité de 0,02 g/cm³, cette vitesse est de 0,2 cm/sec.). L'introduction simultanée des corps entraînés par le véhicule liquide et du milieu liquide est avantageusement
30 effectuée par l'application de faibles pressions à chacun des liquides. Des appareils de mesure règlent les quantités relatives de corps dans le véhicule liquide et dans le milieu liquide. Avantageusement, les corps à disperser sont placés dans un récipient fermé rempli de véhicule liquide. Lorsqu'une quantité supplémentaire de véhicule liquide est refoulée par
35 une pompe dans la partie supérieure (ou inférieure) du récipient, les corps sont entraînés par le véhicule liquide à travers un tube prévu au fond (ou au sommet) du récipient, le diamètre de ce tube devant être au moins le double de celui des corps fragiles. L'extrémité du tube dans lequel circulent les capsules est de préférence concentrique par
40 rapport à un plus grand tube dans lequel le milieu liquide de suspension

est refoulé. On préfère que les sens de circulation soient identiques. Les débits relatifs des corps et du milieu de suspension liquide peuvent être contrôlés en ajustant les vitesses relatives des pompes refoulant le véhicule liquide et le milieu liquide.

5 La formation d'une dispersion uniforme est une fonction du dispositif décrit; la stabilité de la dispersion est une fonction des propriétés physiques du milieu de suspension.

10 Le procédé décrit ci-dessus a encore pour avantage de donner des dispersions possédant un degré d'aération étonnamment faible.

Bien que les exemples donnés ci-dessous se rapportent à des applications dans le domaine des produits à laver la vaisselle, ces exemples sont donnés à titre illustratif et non limitatif. On peut mettre en oeuvre la présente invention pour préparer des dispersions uniformes stables de corps fragiles dans un liquide quelconque qui est structuré quand la dispersion est préparée, ou qui devient structuré, par exemple par refroidissement et formation d'un gel, avant que les corps dispersés puissent se déposer en une quantité notable. Des applications dans des domaines autres que celui des détergents comprennent l'incorporation de corps fragiles aromatisés et/ou colorés dans les crèmes glacées, les boissons obtenues à partir de fruits pressés ou les préparations pour salades. D'autres applications comprennent les corps colorés dans des shampooings contenant, par exemple, des agents de conditionnement du cheveu, des corps colorés dans les pâtes dentifrices ou dans un vernis à ongles.

25 On va maintenant décrire l'invention à l'aide d'exemples.

Exemple 1

Le présent exemple concerne un procédé de préparation d'une suspension stable de capsules fragiles d'un diamètre de 3 mm ayant une densité apparente de 1,11 g/cm³ dont la paroi est en Methocel (marque de fabrique déposée) renfermant un mélange de dioxyde de titane et de paraffine liquide, à raison de 1 capsule par cm³ de milieu dans un milieu liquide structuré par de l'argile d'une densité de 1,12 g/cm³ ayant la composition suivante, convenant pour le lavage de la vaisselle.

	alkyl	% en poids
35	/ benzène sulfonate de sodium (groupe alkyle en C ₈ -C ₁₃)	11,1
	oléfine sulfonate de sodium (en C ₁₄ - C ₁₆)	16,7
	monoéthanolamide du coprah	5,5
	xylène sulfonate de sodium	5,0
	urée	2,0
40	Laponite S (marque déposée)	1,0

sulfate et chlorure de sodium	6,0
acide citrique	1,0
eau	51,7
	<u>100,0</u>

5 Les capsules ci-dessus, mouillées avec une solution à 10% de sulfate de sodium après stockage, sont plongées dans un récipient à fond conique de 250 cm³ comportant un tube pour l'évacuation de l'air et contenant environ 100 cm³ de véhicule liquide d'une densité de 1,07 et d'une viscosité de 10 centipoises. La composition du liquide est

10 la suivante :

	<u>% en poids</u>
alkyl benzène sulfonate de sodium (groupe alkyle en C ₈ - C ₁₃)	2,8
oléfine sulfonate de sodium en C ₁₄ - C ₁₆	4,2
15 monoéthanolamide de coprah	1,4
xylène sulfonate de sodium	1,3
urée	0,5
sulfate et chlorure de sodium	5,3
acide citrique	0,3
20 eau	84,2
	<u>100,0</u>

A l'aide d'une pompe, on remplit le récipient de véhicule liquide, on obture le tube d'évacuation de l'air et on ouvre un tube de 7 mm de diamètre qui est fixé à la base du récipient. On introduit dans

25 ce récipient une nouvelle quantité de véhicule liquide, à l'aide d'une pompe, à raison d'environ 4 cm³/min, et un courant dense de capsules dans le véhicule liquide (contenant environ 40% de capsules, en volume) quitte la base du récipient. L'extrémité du tube de 7 mm de diamètre est concentrique par rapport au tube de 25 mm de diamètre. Le tube le

30 plus gros est destiné au milieu liquide circulant à une vitesse d'environ 100 cm³/min. Les capsules quittent le tube de 7 mm de diamètre et passent dans le milieu liquide à raison d'environ 100 capsules/min.

Même si les capsules sont rompues par une force aussi faible qu'un poids de 2 g, on constate que les dégâts atteignent moins

35 de 1 capsule par litre. Les capsules sont uniformément dispersées et la dispersion finale est stable pendant au moins 6 mois sans effet sur les propriétés des capsules.

Exemple 2

Cet exemple concerne un procédé de préparation de disper-

40 sions stables de capsules de 2 mm, ayant une densité apparente de 1,13g/cm³

- t dont la paroi est constituée par un gel de carraghénane modifié par de la gomme de caroube, le produit encapsulé étant un mélange de bioxyde de titane et de paraffine liquide, à raison de 4 capsules par cm^3 de milieu, dans un milieu structuré par de l'argile d'une densité de $1,12 \text{ g/cm}^3$ et ayant la composition suivante, ce produit étant destiné au lavage de la vaisselle :

		<u>% en poids</u>
	alkyl benzène sulfonate de sodium (groupe alkyle en $\text{C}_8 - \text{C}_{13}$)	11,1
10	oléfine sulfonate de sodium en $\text{C}_{14} - \text{C}_{16}$	16,7
	monoéthanolamide de coprah	5,5
	xylène sulfonate de sodium	5,0
	urée	2,0
	laponite S (marque de fabrique déposée)	1,0
15	sulfate et chlorure de sodium	5,0
	sulfate de potassium	1,0
	acide citrique	1,0
	eau	51,7
		<u>100,0</u>

- 20 Les capsules ci-dessus, mouillées par une solution à 5% de chlorure de potassium après leur stockage sont plongées dans un récipient d'une contenance de 250 cm^3 , à fond conique, muni d'un tube d'évacuation de l'air et contenant environ 100 cm^3 de véhicule liquide d'une densité de 1,07 et d'une viscosité de 30 centipoises. La composition du liquide est la suivante :

		<u>% en poids</u>
	alkyl benzène sulfonate de sodium (groupe alkyle en $\text{C}_8 - \text{C}_{13}$)	2,8
	oléfine sulfonate de sodium en $\text{C}_{14} - \text{C}_{16}$	4,2
30	monoéthanolamide de coprah	1,4
	xylène sulfonate de sodium	1,3
	urée	0,5
	sulfate et chlorure de sodium	4,3
	sulfate de potassium	1,0
35	acide citrique	0,3
	eau	84,2
		<u>100,0</u>

- 40 On remplit le récipient de véhicule liquide à l'aide d'une pompe, on obture le tube d'évacuation de l'air et on ouvre un tube de 7 mm de diamètre fixé à la base du récipient. On introduit une nouvelle

quantité de véhicule liquide dans le récipient à une cadence d'environ 50 cm³/min et un courant dense de capsules dans le véhicule liquide (contenant environ 40% de capsules en volume) quitte la base du récipient. L'extrémité du tube de 7 mm de diamètre est concentrique par rapport à un tube de 25 mm de diamètre. Le tube de plus grand diamètre est destiné au milieu liquide qui circule à une vitesse d'environ 120 cm³/min. Les capsules quittent le tube de 7 mm de diamètre et passent dans le milieu liquide à une cadence d'environ 480 capsules/minute.

Exemple 3

Le présent exemple concerne un procédé de préparation de dispersions stables de capsules de 5 mm de diamètre et d'une densité apparente de 1,07 g/cm³, dont l'enveloppe en alcool polyvinylique (Elvanol 52-22 marque de fabrique déposée) est renforcée par réticulation avec du borax, le produit encapsulé étant de l'essence de citron, à raison de 1 capsule par 2 cm³ dans un liquide structuré micellaire d'une densité de 1,075 ayant la composition suivante obtenue comme décrit dans la demande de brevet français n°7123353 déposée le 25 Juin 1971 par la demanderesse, et convenant pour le lavage de la vaisselle.

	<u>% en poids</u>
produit de condensation du lauryl sulfate de sodium et de 3 moles d'oxyde d'éthylène	27,6
alcool laurylique	3,4
phtalate de dibutyle	2,0
chlorure de sodium	9,0
éthanol	5,6
eau	52,4
	100,0

Les capsules ci-dessus mouillées par une solution à 5% de sulfate de sodium après stockage sont plongées dans un récipient à fond conique de 250 cm³, possédant un tube d'évacuation de l'air et contenant environ 100 cm³ de véhicule liquide d'une densité de 1,03 g/cm³ et d'une viscosité de 35 centipoises.

La composition du véhicule liquide est la suivante :

	<u>% en poids</u>
produit de condensation de 1 mole de lauryl sulfate de sodium et de 3 moles d'oxyde d'éthylène	8
alcool laurylique	0,5
éthanol	5
eau	81,5
chlorure de sodium	5
	100,0

On remplit le récipient de véhicule liquide à l'aide d'une pompe, on obture le tube d'évacuation de l'air et on ouvre un tube de 11 mm de diamètre situé à la base du récipient. On introduit une nouvelle quantité de véhicule fluide dans le récipient à une cadence d'environ 17 cm³/min et un courant dense de capsules dans le véhicule liquide (contenant environ 40% de capsules en volume) quitte la base du récipient. L'extrémité du tube de 11mm de diamètre est concentrique par rapport au plus grand tube de 40 mm de diamètre. Le plus grand tube est destiné au milieu liquide qui y circule à une vitesse d'environ 180 cm³/min. Les capsules sortent du tube de 11 mm de diamètre et passent dans le milieu liquide à une cadence d'environ 100 capsules/min.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une suspension stable de corps fragiles uniformément dispersés dans un milieu liquide de suspension, ce procédé étant caractérisé par le fait que les corps sont entraînés dans un véhicule liquide pour constituer un mélange qui est introduit conjointement avec le milieu dans un réceptacle.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on a conféré des propriétés de suspension au milieu liquide par addition d'une argile.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le véhicule liquide a une viscosité de 2 à 100 centipoises et une densité de 0,02-0,05 g/cm³.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les corps sont des capsules dans lesquelles un polymère filmogène hydrosoluble constitue la matière d'encapsulation.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les corps sont des capsules dans lesquelles un polymère ou une gomme naturelle ou synthétique constituent la matière d'encapsulation.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé par le fait que la capsule contient une huile minérale à titre de matière encapsulée.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que le milieu liquide est un détergent.